

## 公開特許公報

昭53—22882

⑥Int. Cl<sup>2</sup>. 識別記号  
 C 09 K 3/34  
 G 02 F 1/13  
 G 09 F 9/00  
 G 09 F 9/30

⑦日本分類 庁内整理番号  
 13(9) C 0 7229—4A  
 101 E 5 7013—54  
 101 E 9 7129—54  
 104 G 0 7348—23

⑧公開 昭和53年(1978)3月2日  
 発明の数 8  
 審査請求 未請求

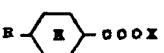
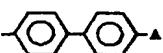
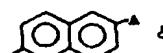
(全 11 頁)

## ⑨液晶材料

⑩特 願 昭52—97430  
 ⑪出 願 昭52(1977)8月12日  
 优先権主張 ⑫1976年8月13日⑬イギリス国  
 ⑭33858/76  
 ⑮1977年3月15日⑬イギリス国  
 ⑯10839/77  
 ⑰発明者 ディビット・コウツ  
 イギリス国ハートフォードシャー  
 ビ・ビショツプス・ストートフ  
 オード・ソーンベラ・ガーデン

ズ21  
 ⑱発明者 ジョージ・ウイリアム・グレイ  
 イギリス国ハンバーサイド・コ  
 テインガム・キングツリー・ア  
 ヴェニュー49  
 同 デイミーン・ジエラード・マク  
 ドネル  
 イギリス国ハンバーサイド・ハ  
 ル・ヴィクトリア・アヴェニュー  
 18  
 ⑲出願人 イギリス国  
 ⑳代理人 弁理士 川口義雄 外1名

## 明細書

1. 発明の名称  
 液晶材料
2. 特許請求の範囲
- (1) 一般式
- 
- [式中、Rは直鎖又は分岐鎖アルキル基であり  
 該アルキル基は10個迄の炭素原子を有してお  
 り、又キラル中心を有してもよく、R'は、
-   

- 
- [式中、A'はシアノ基、10個迄の炭素原子を  
 有しておき又キラル中心を有してもよい直鎖又  
 是分岐鎖のアルキル基、又は内部のアルキル基  
 が上記と同様であるアルコキシ基であり、且つ

Rはハロゲン又は水素である]のいずれかであ  
 る]で表わされる、トランヌーラントロヘキ  
 サン-1-カルボン酸エステルから成る液晶材  
 料。

(2) Rが8個迄の炭素原子を有しており且つ△の  
 アルキル基が8個迄の炭素原子を有することを  
 特徴とする特許請求の範囲第①項に記載の液晶  
 材料。

(3) Xが塗素であることを特徴とする特許請求の  
 範囲第④又は⑤項に記載の液晶材料。

(4) Xが



であることを特徴とする特許請求の範囲第①—  
 第四項のいずれかに記載の液晶材料。

(5) Rが8個迄の炭素原子を有する直鎖アルキル  
 基であることを特徴とする特許請求の範囲第④  
 項に記載の液晶材料。

特許昭53-22882(2)

(6) では塩素、Rは8個迄の炭素原子を含有する直鎖アルキル基で、△はそれぞれ8個迄の炭素原子を含有する直鎖アルキル基又は直鎖アルキルオキシ基であることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項に記載の液晶材料。

- (7) 特許請求の範囲第(6)～(10)項のいずれかに記載のシクロヘキサンエスチル、又はこれらのシクロヘキサンエスチル相互の混合物又はこのシクロヘキサンエスチルと他の適当な液晶材料との混合物を液晶材料として有することを特徴とするねじれたネマテックセル又は相変換セル電子光学表示装置。

(8) Rが



(式中、Xはハロゲン又は水素で、△はアルキル基又はアルキルオキシ基であり、このアルキル基は10個迄の炭素原子を含有する直鎖又は分枝鎖アルキル基である)であることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項に記載の液晶材料。

5

(10) 特に明細書中の第3表及び第4表を参照して実質的に明細書中に記載されていることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の液晶材料。

(11) 特許請求の範囲第(6)～(10)項のいずれかに記載のシクロヘキサンジエスチルか、又はこのようシクロヘキサンジエスチルと比較的高さの正の誘電異方性を有する適当な液晶材料との混合物(溶液)を液晶材料として有する、ねじれたネマテックセル又は相変換セル電子光学表示装置。

10

(12) シクロヘキサンエスチル又はジエスチルが低融点ネマトゲンと混合されていることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項又は第(11)項に記載

15

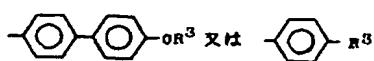
のねじれたネマテックセル。

(13) 低融点ネマトゲンが4-アルキル-4'-シアノビフェニルであることを特徴とする特許請求の範囲第(12)項に記載のねじれたネマテックセル。

(14) 低融点ネマトゲンが4-ヨーヘブチル-4'-シアノビフェニルであることを特徴とする特許請求の範囲第(12)項に記載のねじれたネマテックセル。

(15) シクロヘキサンエスチル又はシクロヘキサンジエスチルがコレステロゲンと結合されていることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項又は第(11)項に記載の相変換セル。

(16) Rが



(式中、R^3は10個迄の炭素原子を含有する

直鎖又は分枝鎖アルキル基である)であることを特徴とする特許請求の範囲第(6)項に記載の液晶材料。

5

(17) RとR^3とが8個迄の炭素原子を含有する同一又は異なる直鎖アルキル基であることを特徴とする特許請求の範囲第(16)項に記載の液晶材料。

(18) 特に明細書中の第5表及び第6表を参照して実質的に明細書中に記載されていることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の液晶材料。

10

(19) 特許請求の範囲第(16)～(18)項のいずれかに記載のシクロヘキサンモノエスチルか又はこのシクロヘキサンモノエスチルと他の適当な液晶材料との混合物(溶液)を液晶材料として有する、ダイナミクスキャタリング(dinamic scattering)セル又はフリードリッヒ(Fredericks)型セルの電子光学表示装置。

15

(20) アルキル基のいずれか又は全てがキラル中心

- を有することを特徴とする特許請求の範囲第(1)～(9)項、第(10)～(13)項及び第(16)～(19)項のいずれかに記載の液晶材料。
- (21) キラル中心を有するアルキル基が4-2-メチルブチルであることを特徴とする特許請求の範囲第(20)項に記載の液晶材料。
- (22) 特に明細書中の実施例9を参照して実質的に明細書中に記載されていることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の液晶材料。
- (23) 逆方向にねじれた区域の形成を防止するため特に特許請求の範囲第(20)～(22)項のいずれかに記載の液晶材料を低割合で含有する強度の正の誘電異方性を有するネマティック混合物を、液晶材料として有するねじれたネマティックセル。
- (24) 特許請求の範囲第(20)～(22)項のいずれかに記載の液晶材料を有するコレステルーネマティック相変換表示装置。

## 5. 発明の詳細な説明

本発明は液晶特性を示すエステルに係る。

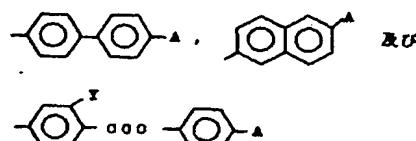
液晶相は、ある有機化合物により示され、且つ結晶相と完全に無秩序な液相との間に存在する中間相を構成しており、該中間相においては、ある長く伸びた分子の配列が生じている。

2つの広汎な種の液晶相が存在する。即ち、長く伸びた分子配列が実質的にラメラ(lamellar)型であるスマクタック中間相と、分子配列が実質的に直線状であり即ち分子が該分子の長手軸を平行にして配列される傾向があるネマティック中間相とである。コレステリック中間相は、ネマティック中間相のサブクラスとして含まれる場合があり且つ別個の中間相として分類される場合もある。この最後の型即ちコレステリック中間相は、ネマティック中間相の直線状の分子秩序の上に散乱された螺旋状に長く伸びた分子秩序を有する。

本発明による液晶材料は一般式



[式中、Rは10個まで、好ましくは8個までの炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖アルキル基でありRはまたキラル中心を有してもよく、Xは下記の中から選択される。]



[式中、△はシアノ基、10個迄、好ましくは8個迄の炭素原子を有し且つキラル中心を有してもよい直鎖又は分枝鎖のアルキル基、又はアルコキシ基であつてその場合のアルキル基は上記に定義した通りであり且つ△はヘロゲン(好ましくは塩素)、又は水素である]。

本発明の液晶材料は、通常液晶の材料を混合し

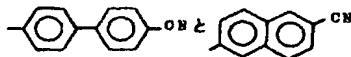
た場合に起る粘度の過度の上昇を生起させることなく、他の液晶材料のネマティック液晶範囲を拡大する能力を有する。

(以下余白)

上記に示したシクロヘキサンエスチルの種類全てがこの性を有するが、化合物の個々のクラスの特別な性によつてこれらの化合物の使用に最適のタイプの装置が決定される。

基 $\Delta$ がシアノ基である本発明のシクロヘキサンエスチルは、一般に、高度の正の誘電異方性を有している。

好ましくは、このような材料は上記式(I)を有し、式(I)においてRは上記と同様であり且つ $\text{X}$ は

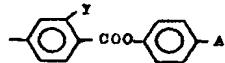


とのいずれかであり、本発明の第1形態によれば、ねじれたネマティックセル又は相変換セル電子光学表示装置はその液晶材料として上記に定義したシクロヘキサンエスチル又は該材料と他の適当な液晶材料との混合物(溶液)を含有する。

好ましくは、ねじれたネマティックセルは、上記に定義したシクロヘキサンエスチルを、例えば

4-ヨーヘプチル-4-シアノビフェニルの如き低融点スマートゲン又はシアノビフェニルの前記クラスの他のメンバーと結合した状態で含有している。

本発明によるシクロヘキサンジエスチル、即ち一般式(I)を有し、該式(I)においてRは上記と同様であり、 $\text{X}$ は

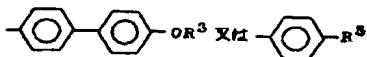


(式中、 $\text{X}$ はヘロダン(好ましくは塩素)又は水素であり、 $\Delta$ はアルキル基又はアルキルオキシ基であつて、アルキル基は10個迄、好ましくは8個迄の炭素原子を含む直鎖又は分枝鎖アルキル基である)

である物質は、一般に、個々によつて活性又は活性の比較的小さい誘電異方性を有しており、本発明の第2の形態によれば、ねじれたネマティックセル又は相変換セル電子光学表示装置は、その液晶

材料として上記と同様のシクロヘキサンジエスチルを、比較的高度の正の誘電異方性を有する他の適当な液晶材料との混合物(溶液)状態で含んでいる。好ましくは、ねじれたネマティックセルは、上記に定義したシクロヘキサンエスチル又はシクロヘキサンジエスチルを、例えば4-ヨーヘプチル-4-シアノビフェニルの如き低融点スマートゲン又はアルキルシアノビフェニルのそのクラスの他のメンバーと結合した状態で含む。更に、相変換セルは上記のシクロヘキサンエスチル又はシクロヘキサンジエスチルをコレステロレンと結合した状態で含んでもよい。

基 $\Delta$ がアルキル基又はアルコキシ基である本発明のシクロヘキサンエスチルは、通常負の誘電異方性を有している。好ましくは、このような物質は、本明細書のために、シクロヘキサンモノエスチルとして示すが、式(I)で示され、該式(I)において $\text{R}$ は上記と同様であり $\text{X}$ は



(式中、 $\text{R}^3$ は10個迄、好ましくは8個迄の炭素原子を含む直鎖又は分枝鎖アルキル基)であり、本発明の第3の形態によれば、ダイナミックスキャタリング(dynamic scattering)セル又はフリードリッヒ(Friedrichs)型セル電子光学表示装置はその液晶材料として上記のシクロヘキサンモノエスチル又はこの物質と他の適当な液晶材料との混合物(溶液)を含む。

本発明のエスチルが $\text{R}$ 又は $\Delta$ としてキラール分枝鎖アルキル基を含む場合、形成される液晶相はコレステリックであり、この相の公知の螺旋状分子配列を有している。コレステリック螺旋のピッチは分子の性質とその内部のキラール中心の位置とに依存して定まる。このようなエスチルは、低程度で強い正の誘電異方性を有するネマティック化合物への添加物として用いて、ねじれたネマティ

タ表示装置に逆方向にねじれた部分が形成される  
ことを防ぐ。このようなエスチルは、又、互いの  
混合物として及びキラルを有してもよく且つ液晶  
相を示してもよい他の適当な物質との混合物とし  
て用いてもよく、これはコレステリック-オーマチ  
ック相変換型の表示装置において使用し得るべく  
適当なピッチ長さと温度範囲のコレステリック相  
を示す層膜(好ましくは共融混合物)を生成する  
ためである。

次に本発明を参考としてのみ示した下記実施例  
を参照して詳述する。これらの実施例は本発明の  
化合物の製造方法を示し且つ本発明によるある化  
合物の物理的特性を示すものである。

実施例において、下記の記号は次の如きを示す。

- 一結晶
- △ 一スマクチャック
- 一コレステリック
- 一オマチック

### 1. 一イソトロビック相

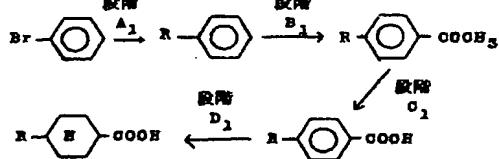
( ) 一 溫度の周囲の括弧は、加熱サイクル  
中には認められないが冷却中には発現  
するモノトロビック遷移を示す。

又、相変換は、例えば結晶→スマクチャックへの  
変換の場合 $0 \sim 140^{\circ}\text{C}$ で表わす。温度の単位は $^{\circ}\text{C}$   
で表わされている。

本発明の化合物は、ある種のカルボン酸、フェ  
ノール及びヒドロキシカルボン酸のエスチル化に  
より製造される。

#### 実施例1

本実施例は下記工程によるトランス-4-アル  
キルシクロヘキサン-1-カルボン酸の製造を示  
す。



(式中のRは直鎖、分枝鎖又は分枝鎖で且つキラル  
であるアルキル基である)。

或るアルキルベンゼン、特にローブルキルベン  
ゼンは商業的に入手し得るがそうでない場合には  
段階A<sub>1</sub>によりプロモベンゼンより製造しなけれ  
ばならない。プロモベンゼンから(H-2メチル  
ブチルベンゼンを介してのトランス-4-(H-  
(2'-メチルブチル)シクロヘキサン-1-カル  
ボン酸の製造を実施例を参照して次に説明する。

#### 段階A<sub>1</sub>： (H-2-メチルブチルベンゼン)の製 造

ナトリウムで乾燥させたジエチルエーテル(50 ml)  
中にプロモベンゼン(0.51 mol)を溶解させて  
成る溶液をナトリウム乾燥エーテル(50 ml)中  
のマグネシウム削(0.61 g原子)中に滴下  
する。反応を起すべくヨウ素結晶を加える。  
プロモベンゼンを加えることにより反応は持続状  
態に保たれる。添加の完了後、溶液を過濾下で1

時間加熱する。

次にダリニヤール試薬の溶液を冰浴で冷却し、  
エーテル(50 ml)中の塩化第2鉄(0.0025モ  
ル)を加える。ナトリウムで乾燥させた次にエー  
テル(100 ml)に(H-2-メチルブチルブロマ  
イド(0.54 mol)を溶解させて成る溶液を50  
分間にわたって加える。この混合物を48時間  
 $25^{\circ}\text{C}$ で攪拌し続ける。次にこの混合物を20分  
の塩酸水溶液中に注し $0^{\circ}\text{C}$ に冷却して、50分  
間攪拌する。生成物をエーテル中に抽出し、抽出  
物を水で洗浄し乾燥させる(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。エーテル  
を蒸発除去し、油状残渣を蓄留する。沸点120°C  
の(H-2-メチルブチルベンゼン)の分画を水銀柱  
15 cmの圧力で収集する。

#### 段階B<sub>1</sub>： 4-(H-(2'-メチルブチル)アセ トフェノン)の製造

酸性した無水アルミニウムトリクロリド(0.295  
mol)を乾燥二硫化炭素(50 ml)中に懸濁させ

る。アセチルクロリド(620モル)と試験A<sub>1</sub>で製造した4-(H)-(2'-メチルブチル)ベンゼン(625モル)を乾燥二硫化炭素(60ml)中に溶解させて、無水条件下で上記アルミニウムトリクロリドの懸濁液中に加える。次にこの混合物を一夜搅拌し続ける。反応混合物から懸濁を蒸留させて粘性溶液を静水上に注入し30分間搅拌した。生成物をエーテル中に抽出し水で洗浄し乾燥させる(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。回転蒸発によりエーテルを除去し、油状残渣を蒸留する。生成物は水銀柱0.2mmの圧力で90°Cで沸騰する。

(以下省略)

特開昭53-22882(6)

試験C.1: 4-(H)-(2'-メチルブチル)安息香酸の製造

臭素(1.56g)を、水酸化ナトリウム(5.8モル)の水(700ml)0°C溶液中に溶解させて得られた次亜臭素酸ナトリウムの溶液を、ジオクサン(500ml)中に試験B<sub>1</sub>で製造した4-(H)-(2'-メチルブチル)アセトフェノン(0.2モル)を溶解させてよく搅拌した溶液中に加える。添加時を通じて及び試験C<sub>1</sub>5分間にわたって、温度を35-40°Cに保つ。過剰の次亜臭素酸ナトリウムを、メタ重量硫酸ナトリウムの溶液を加えることにより除去する。水(5.8L)を加えて、反応混合物からプロセキルムを蒸留する。溶液を冷却し、培塗板で酸性化し、沈殿生成物を水で洗浄する。生成物をエタノール/水から晶出させる。無色結晶の融点は130°Cである。

試験D.1: トランス-4-(H)-(2'-メチルブチル)シクロヘキサン-1-カルボン酸

#### ポン酸の製造

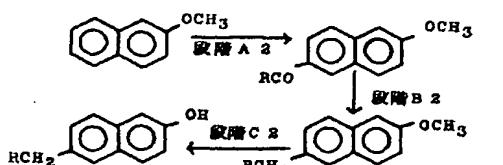
4-(H)-(2'-メチルブチル)安息香酸(0.2モル)を水酸化ナトリウム(0.205モル)の水(160ml)溶液中に溶解させて成る溶液に、オートクレーブ(1L)中で195°C、水素圧170atmでラネーニフケル触媒(10g)を存在させて30時間にわたり水素を加える。冷却し、油様を分別し、油液をエーテルで洗浄する。水性層を分離して酸性化する。沈殿した酸をエーテル中に抽出し、エーテル抽出物を水で洗浄した後乾燥させた(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。エーテルを留去し、酸をメタノール(200ml)に溶解させる。溶液を40g、30gとのテオ尿素で逐段的に処理する。テオ尿素での各処理後に、形成された結晶物質を分別する。結合結晶物質を5%水酸化カリウム水溶液(800ml)中に溶解させる。この溶液を酸性化して、沈殿したトランス-4-(H)-(2'-メチルブチル)シクロヘキサン-1-カルボン酸

をエーテル中に抽出する。エーテル抽出物を水で洗浄し乾燥させる(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。エーテルを蒸発除去し、生成物をアセトンから晶出させる。融点は50.3°Cである。

このクラスのカルボン酸の他のメンバーも又、類似の方法により製造し得るが、このことは当業者には極めて明らかであろう。

#### 実施例2

下記工程による6-アルキル-2-ナフトールの製造。



式中Rはアルキル基、例えばエーブルキル基である。

試験A.2

特開昭53-22882(7)

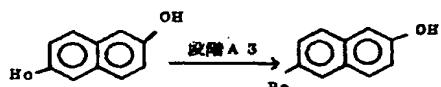
段階B2: 6-アルカノイル-2-メトキシナフタレンの製造は、アルカノイル-2-メトキシナフタレンへの変換は、アルブレヒト、グスタフソン及びホルガン (Albrecht, Gustafson and Horgan) により記載 (J Org Chem 1972 37 3555) の標準合成法により実施し得る。

段階C2: 6-アルキル-2-ナフトールへの変換。

常時沸騰している46%臭化水素酸 (26mL) と45%の臭化水素の冰酢酸溶液との混合物中に6-アルキル-2-メトキシナフタレン (6.8g) を混合したものをお湯浴下で4時間加熱する。この溶液を冷却し、多量の水の中へ注入し、沈殿した6-アルキル-2-ナフトールをポンプで押過する。生成物を乾燥し、例えば水性エタノールの如き適当を浴媒から結晶化させる。

#### 実施例3

商業的に入手し得る2, 6-ジヒドロキシナフタレンからの下記工程による6-アルコキシ-2-ナフトールの製造。

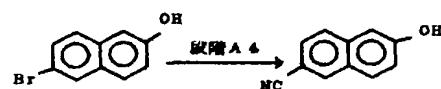


式中Rはアルキル基、例えば、 $\alpha$ -アルキル基である。

この工程は、ノイベルト、カルリノ、ドンドッキイ及びファイシエル (Neubert, Carline, D'Sidoky and Fisher) (Liquid Crystals and ordered fluids, Vol 2 (Edited by J F Johnson and R S Porter) Plenum Press, NY, 1973, P. 303) により記載のp-キノールのモノアルキレーションに関する方法と類似であるが適当に変更を加えた方法により実施し得る。

#### 実施例4

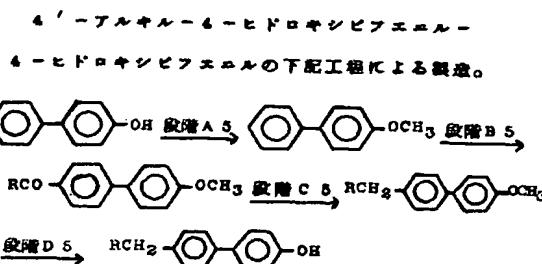
下記工程による6-シアノ-2-ナフトールの製造。



商業的に入手し得る6-ブロモ-2-ナフトール (12.2g) と $\beta$ -メチル-2-ピロリドン (23mL) とシアノ化鉄(II)との混合物を2時間にわたり油浴下で加熱し且つ微しく搅拌する。 $\text{CaCl}_2$ ガードチューブを用いて混合物を大気の風気より保護する。冷却後、混合物を、水 (200mL) と氷塩液 (8mL) とに塩化鉄鋼を溶解させた温浴液 (60°C) 中に注入し搅拌する (30分間)。冷却した混合物をエーテルで2度 ( $2 \times 100\text{mL}$ ) 抽とうし、結合有機抽出物を水洗する。浴媒を回転蒸発させて青白褐色の固体を得、これを水とエタノールとの混合物から結晶化させる (脱色用炭素を使用)。これにより無色結晶が得られる。融

点 159-160°C。

実施例 5



段階 A 5 :

4-メトキシビフェニルは A. I. Vogel, Longmans Green and Co., London, 3rd edition, p 670 による「Practical Organic Chemistry」に記載の硫酸ジメタルを用いた標準的方法により製造し得る。

段階 B 5 :

特許昭53-22882(8)  
4'-アルキル-4-メトキシビフェニルの製造は、反応時間を(4時間から)24時間に短縮し且つ生成物をニトロベンゼンの蒸気蒸留により分離する点を除いては、実施例 2 の段階 A 2 と同様の方法により実施し得る。その後固状残渣をメタノール又はエタノールから結晶化する。  
段階 C 5 : 4'-アルキル-4-メトキシビフェニルの 4'-アルキル-4-メトキシビフェニルへの変換は、実施例 2 の段階 B 2 の Albrecht, Gustafson 及び Borgas (J. Org. Chem., 1972, 37, 3355) の標準的方法により行うことができる。

5

10

15

段階 D 5 :

4'-アルキル-4-ヒドロキシビフェニルの変換は実施例 2 の段階 C 2 の方法と類似の方法により実施し得る。

実施例 6

下記工程による、商業的に入手し得る 4'-ジヒドロキシビフェニルからの 4'-アルコキ-4-ヒドロキシビフェニルの製造。

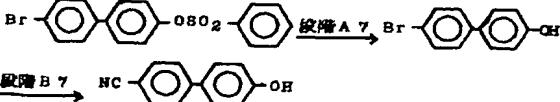


(式中 R はアルキル基、例えばローハルキル基である。)この工程は、p-キノールのアリキレーションに用いられる方法 (Neubert, Carlini, D'Sodocky and Fishel, "Liquid Crystals and Ordered Fluids", Vol 2, edited by J. P. Johnson and R. S. Porter, Plenum Press, NY, 1973, p 303) と類似であるが適当に変更を加えた方法により実施し得る。生成物をエタノールの如き溶媒から結晶させて無色結晶として得る。

上記実施例 3 参照。

実施例 7

下記工程による 4'-シアノ-4-ヒドロキシビフェニルの製造。



商業的に入手し得る 4'-ブロモ-4-ベンゼンスルfonylオキシビフェニルを、水と酒石酸としてのジオキサンとの混合物中で標準的方法により水酸化ナトリウムで加水分解する。エタノールからの生成物の結晶化により得られた無色結晶は融点 160°C である。

段階 B 7 :

4'-シアノ-4-ヒドロキシビフェニルへの変換は実施例 4 の段階 A 4 と同様の方法により実施し得る。生成物を水とエタノールとの混合物から結晶化する。これにより融点 198°C の青白褐色の針状晶が得られる。

### 実施例 8

本発明の化合物のあるものの製造には下式のメイプのヒドロキシエステルの中間製造を必要とする。



式中Aはハロゲン(好ましくは塩素)又は水素で、Aはアルキル、アルコキシ又はシアノ基である。これらの化合物の一般的な製造法は、2-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、又は4-ヒドロキシ安息香酸の開錐する4-置換フェノール又は8-(2-ナフート-1-レ)-置換フェノールを用いてのエステル化を含み、後者の製造法は上記実施例 5, 6, 8, 9 及び 10 に記載されている。

上記ヒドロキシエステルの製造に必要な通りの  
(B-2-700-4-ヒドロキシ安息香酸) 物質のうち、4-シアノフェノールは商業的に入手し得る。4-アルキルフェノール類は商業的に入手し得るか、又はベンデルビーン、ドジニー、グロベン及びボーベン(Van der Veen, de Jon,

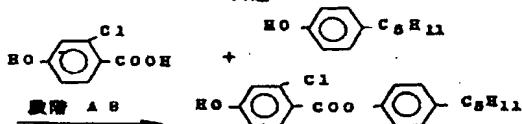
特許昭53-22882(9)  
Grobben and Boven)(Mol Cryst Liq Cryst,

1973, 17, 391)に記載の4-アルキル

アニリンの製造、その後のアミンのテマセウジア

ソ化及び硫酸シアノウムの加水分解法の如き簡単な方法により製造される; 4-アルコキシフェノール類は Neubert, Carino, D'Sidocky and Fishel(Liquid Crystals and Ordered Fluids, vol 2 (Edited by J F Johnson and R B Porten) Plenum Press, NY, 1973, p503) (上記実施例 5 及び 8 参照) の方法を用いての4-シアノールのモノアルキレーシヨンにより製造され得る。

下記工程を用いての4-ローベンチル-ニードロ-4-(4'-ヨーベンチル-2'-ナフトイルオキシ)ベンゾエートの製造



は代表的反応として記載したものであり、いずれの反応物も下記に述べる通常な等価物により置き換える得る。

### 段階 A-B

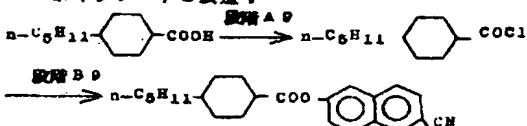
4-ローベンチル-2-クロロ-4-ヒドロキシベンゾエートの製造はローランス (Lowrance) (Tetrahedron Lett., 1971, 3655)により記載の方法で実施し得、この方法においては、反応物(同分子量の2-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸及び4-ローベンチルフェノール)をトルエンに溶解させて、触媒としての硫酸及び硝酸と共にディーン及びスターク(Dean and Stark)装置内で加熱する。エタノールからの結晶化により得られる生成物の融点は150-151℃である。

### 実施例 9

本発明による液晶エステルの製造。

下記工程による4-シアノ-2-ナフトルトランス-4-ローベンチルシクロヘキサン-1-カル

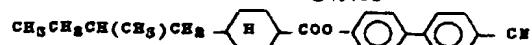
### ボキシレートの製造:



トランス-4-ローベンチルシクロヘキサン-1-カルボン酸クロリドは、トランス-4-ローベンチルシクロヘキサン-1-カルボン酸(0.01モル)を過剰のテオニルクロリド中に溶解させて成る溶液を2時間加熱することにより製造される(段階 A-B)。過剰のテオニルクロリドを除去することにより、脱クロリドの残渣が得られ、これを乾燥ビリジン(4.0g)と混合して0-5℃に冷却する。上記実施例 6 で製造した4-シアノ-2-ナフトール(0.012モル)を次に加え、溶液を室温で30時間搅拌する。この間、反応混合物を塩化カルシウムガードチューブで大気の湿気より保護しておく。次にビリジンを回収蒸発により除去する。残留固体を、溶出剤としてクロロホルム又はクロロホルム:ヘキサン(2:1)混合

特許昭53-22882 (10)

を換えて、実施し次のエステルを得た。



このエステルは次の物理的特性を有する。(C-S<sub>A</sub>)。

77.6°C; (S<sub>A</sub>-C<sub>B</sub>), 158°C; C<sub>B</sub>-I, 190.4°C.

#### 実施例 10

本発明による更に別の化合物を上記の合成方法

により製造し、それらの式及び物理的特性を下記

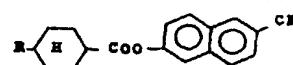
第1～6表に示す。

第 1 表

R	C-S <sub>A</sub> /N	S <sub>A</sub> -N	N-I
CH <sub>3</sub> -	10.8	-	213.5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	8.6.6	-	239.8
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	9.4.8	-	248.6
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	7.9.8	-	241.9
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	8.5.8	-	240.8
n-C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> -	8.3.8	143.8	228.7
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	9.1.8	179.0	227.5

10

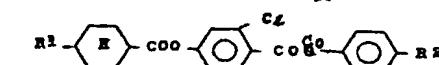
第 2 表



R	C-S <sub>A</sub> /N	S <sub>A</sub> -N	N-I
CH <sub>3</sub> -	113.6	-	1.8.6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	7.6.0	-	144.3
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	10.6.8	-	172.6
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	8.5.0	-	156.8
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	8.5.0	-	168.0
n-C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> -	7.8.6	-	160.5
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	8.0.0	10.6.0	161.0

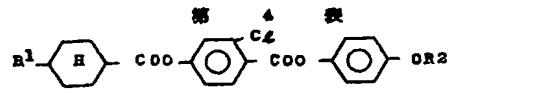
(以下余白)

第 3 表

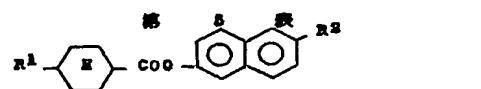


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	C-S <sub>A</sub> /N	S <sub>A</sub> -N	N-I
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	4.8.6	-	123.1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	5.8.3	-	112.5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	5.0.8	-	116.5
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	4.9.0	-	144.8
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	4.8.2	-	134.7
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	5.2.0	-	139.8
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	n-C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> -	4.8.1	-	130.7
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	5.8.0	-	143.0
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	5.2.4	-	131.9
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	5.5.0	-	134.1
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	n-C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> -	5.8.3	-	126.7
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	5.0.0	-	148.8
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	5.8.2	(4.8.0)	133.2
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	5.2.1	(3.0.0)	136.4
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	n-C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> -	4.8	5.0.8	131.0
n-C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> -	n-C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> -	5.6.5	7.8.7	126.8

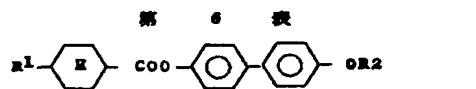
12  
13  
14  
15



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	C-N	N-I
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	51.0	163.5
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	52.0	146.4
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	n-C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> -	52.0	165.0
n-C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> -	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -	51.0	147.8



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	C-SA/N	SA-N	N-I
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	n-C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> -	66.7	-	112.0
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -	62.0	(61.2)	117.6
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -	71.3	100.6	111.3



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	C-N	N-I
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	120.0	212.0